

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-186218

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/12

C08G 73/00

C08L 67/06

C08L 79/00

(21)Application number : 10-365189

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1998

(72)Inventor : AIZAWA RYUJI
MURATA KAZUHIKO
ITO MASAJI
ASAKO YOSHINOBU
INABA TOSHIAKI

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrically conductive resin composition which cures at a low temperature.

SOLUTION: An electrically conductive resin composition contains a water-soluble electrically conductive polymer (a), which is doped with an external dopant, and a modified hydrophilic group-containing polyester resin (b) which is modified by a polymer of an unsaturated bond-containing compound. The proportion of the polymer of the unsaturated bond-containing compound in the hydrophilic group-containing polyester resin modified product (b) is from 0.1 to 500 wt.%. The water-soluble electrically conductive polymer (a), which is doped with an external dopant, is at a state wherein the electrical conductance is 10-6 S/cm or larger and the water solubility (25° C) is 0.5 wt.% or larger. Since this electrically conductive resin composition cures at a low temperature, it may be used as base materials softened at a low temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-186218

(P2000-186218A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	4 J 0 0 2
C 0 8 G 73/00		C 0 8 G 73/00	4 J 0 4 3
C 0 8 L 67/06		C 0 8 L 67/06	
79/00		79/00	A

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平10-365189

(22)出願日 平成10年12月22日(1998. 12. 22)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 相澤 龍司

茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株

式会社日本触媒内

(72)発明者 村田 和彦

茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株

式会社日本触媒内

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 低温で硬化しする導電性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 外部ドーパントでドーピングされてなる水溶性導電性高分子(a)と、不飽和結合を有する化合物の重合体によって変性した親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)とを含有することを特徴とする導電性樹脂組成物である。前記親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)における不飽和結合を有する化合物の重合体の割合が、0.1~500重量%であることを特徴とする。また、前記水溶性導電性高分子(a)が、電気伝導度が 10^{-6} S/cm以上である状態で、水に対する溶解度(25℃)が0.5重量%以上であり、外部ドーパントでドーピングされてなることを特徴とする水溶性導電性高分子であることを特徴とする。本発明の導電性樹脂組成物は、低温で硬化するために低温軟化性の基材にも使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 外部ドーパントでドーピングされてなる水溶性導電性高分子(a)と、不飽和結合を有する化合物の重合体によって変性した親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)とを含有することを特徴とする導電性樹脂組成物。

【請求項2】 前記親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)における不飽和結合を有する化合物の重合体の割合が、0.1～500重量%であることを特徴とする請求項1に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項3】 前記親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)が、分子中にポリエチレングリコール、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等の親水性成分を含有することを特徴とする請求項1に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項4】 前記水溶性導電性高分子(a)が、ポリアニリンの骨格の芳香環が芳香環1個当たり平均して0.1～4個の SO_3M (ただし、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子およびアンモニウム基よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである。)で置換され、かつ平均して0～3.9個のR(ただし、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数1～20のアルキルチオ基、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基、カルボキシル基、エステル残基の炭素原子数が1～20のカルボン酸エステル基、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである。ただし、 SO_3M とRとの合計は4である。)で置換され、かつ該主骨格中の窒素原子1個当たり0.025～1個が外部ドーパントでドーピングされてなる水溶性導電性ポリアニリンであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【請求項5】 前記水溶性導電性高分子(a)が、電気伝導度が 10^{-6} S/cm 以上である状態で、水に対する溶解度(25℃)が0.5重量%以上であり、外部ドーパントでドーピングされてなることを特徴とする水溶性導電性高分子であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水溶性導電性高分子とバインダーとして特定の親水性基含有ポリエステル樹脂変性物を用いた導電性樹脂組成物に関する。本発明の導電性樹脂組成物は低温で硬化し、密着性および耐水性に優れるため、スピンコート、ディップコートおよびバーコートなどの簡便な手法により簡便に、高分子フィルム、高分子繊維、高分子樹脂成形品などに成形することができ、低温で熔融する基材にも使用可能で、かつ優

れた帯電防止効果を発揮する。

【0002】

【従来の技術】高分子フィルム、高分子繊維、高分子樹脂成形品などは電気絶縁体であるため静電気を帯びやすく、電子部品を破損したり、ごみを吸着したり、ときには発火源となることさえあり、その対策は不可欠のものとなっている。

【0003】従来、これらの帯電防止剤としては主に界面活性剤が使われてきた。しかし、界面活性剤は空気中の水分を利用したイオン伝導を示すため、表面抵抗を $10^9\Omega/\square$ 以下にすることは困難であるうえに、低湿の条件下では帯電防止効果がほとんどなくなってしまうといった問題がある。一方、カーボンブラックやアルミニウム、銅、銀などの金属微粒子および酸化インジウムすず、フッ素ドーパされた酸化すずなどの半導体微粒子をフィラーとして汎用高分子中に分散した電子伝導タイプの帯電防止剤がある。しかし、これらのフィラーはかなりの量を添加しなければならないこと、添加量を増やすとあるところで急激に電気抵抗が下がるので電気抵抗の調節は困難であること、フィラーが塗膜表面にでてきて平滑な膜にはならないこと、透明性がよくないこと、塗膜の強度が低いことなどが問題点として挙げられる。

【0004】一方、ドーパされたポリアニリンまたはその誘導体は、導電性ポリマーとして安定でありかつ原料が安価であるため、フィルム電極、二次電池、コンデンサ、帯電防止剤、電磁波遮蔽材等としての応用展開が進められている。しかし、一般にポリアニリンは不溶、不融であり、成形や加工がしにくいという難点がある。従って、ポリアニリンを可溶化し、工場設備の点から特に水溶性とすることが望ましい。ここに本発明者等は、高い導電性を有する状態すなわちドーパ状態で水溶性であるポリアニリンおよびその簡便な製造方法を、特願平8-147476号に開示している。当該公報には、ポリアニリンをクロロ硫酸と反応させたのち加水分解に供することで、外部ドーパント(塩酸)でドーパされた特定構造のスルホン化ポリアニリンが得られ、高い導電性と高い水溶性を両立させることができる旨が記載されている。

【0005】しかしながら、スルホン化ポリアニリンは水溶性に優れるため、その特性から耐水性に劣る。耐水性を付与するために導電性樹脂組成物の硬化するが、硬化時間を短縮するには、高温処理を施す場合が多い。このため導電性樹脂組成物を使用する基材として、耐熱性に優れるものしか使用することができない。その一方、低温処理による硬化では、必然的に作業性に劣る結果となる。更に、かかる導電性樹脂組成物には、塗布する基材との密着性の向上が望まれる。

【0006】このためこれを解決すべく各種のバインダーを配合する試みがなされている。例えば、スルホン化ポリアニリンを帯電防止剤として使用する技術が、特開

平10-279798号公報に記載されている。当該帯電防止剤は、塗布性、基材との密着性、塗膜の強度、耐水性などを改善するために、スルホン化ポリアニリンに、水溶性高分子や水分散系高分子とブレンドして用いることができるとしている。しかしながら、バインダーとして、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドやポリアクリル酸などの水溶性高分子を用いても、低温で硬化させた場合には、得られた塗膜の耐水性や基材との密着性が十分でない。また、水分散系高分子を用いた場合も同様である。当該帯電防止剤を不溶化させ、耐水性を向上させる方法も開示されているが、操作が煩雑になりコストアップにつながる場合もある。

【0007】また、特開平9-279025号公報には、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸を主成分とするスルホン化ポリアニリンとスルホン酸基及び／またはそのアルカリ金属塩基の結合した水溶性または水分散性共重合ポリエステル、更に非イオン系界面活性剤を含んでなる導電性組成物が開示されている。しかしながら、単に公報記載の水分散性共重合ポリエステルを使用したのみでは、当該公報に開示された組成物を調製しても得られた塗膜の耐水性や基材との密着性が未だ十分でない。

【0008】更に、特開平10-119444号公報には、有機導電性材料を含む帯電防止層と共に保護層もしくは他の機能を有する層を設けることを特徴とした帯電防止性塗膜が記載されている。この技術は、熱転写シートへ有用な帯電防止性塗膜を得ることを主目的とするため、基材に帯電防止層を形成させた後に更に耐熱滑性層などを形成させる必要がある。よって、操作が煩雑になる、コストアップになるなどの問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温でも硬化しうる導電性樹脂組成物を提供し、かつ基材との密着性や耐水性に優れた導電性樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、種々の水溶性導電性高分子とバインダーについて鋭意検討した結果、特定構造の水溶性導電性高分子と特定の親水性基含有ポリエステル樹脂変性物をバインダーとして含有する導電性樹脂組成物が、従来より低温で硬化するため作業性に優れ、かつ密着性および耐水性に優れ、かつ低温で溶融する基材にも塗布が可能であることを見だし、本発明を完成させた。

【0011】上記諸目的は、下記の(1)～(5)により達成される。

【0012】(1) 外部ドーパントでドーピングされてなる水溶性導電性高分子(a)と、不飽和結合を有する化合物の重合体によって変性した親水性基含有ポリエ

ステル樹脂変性物(b)とを含有することを特徴とする導電性樹脂組成物。

【0013】(2) 前記親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)における不飽和結合を有する化合物の重合体の割合が、0.1～500重量%であることを特徴とする前記(1)に記載の導電性樹脂組成物。

【0014】(3) 前記変性するポリエステル樹脂が、分子中にポリエチレングリコール、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等の親水性成分を含有することを特徴とする前記(1)に記載の導電性樹脂組成物。

【0015】(4) 前記水溶性導電性高分子(a)が、ポリアニリンの骨格の芳香環が芳香環1個当たり平均して0.1～4個の SO_3M (ただし、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子およびアンモニウム基よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである。)で置換され、かつ平均して0～3.9個のR(ただし、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数1～20のアルキルチオ基、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基、カルボキシル基、エステル残基の炭素原子数が1～20のカルボン酸エステル基、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである。ただし、 SO_3M とRとの合計は4である。)で置換され、かつ該主骨格中の窒素原子1個当たり0.025～1個が外部ドーパントでドーピングされてなる水溶性導電性ポリアニリンであることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【0016】(5) 前記水溶性導電性高分子(a)が、電気伝導度が 10^{-6} S/cm 以上である状態で、水に対する溶解度(25℃)が0.5重量%以上であり、外部ドーパントでドーピングされてなることを特徴とする水溶性導電性高分子であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の導電性樹脂組成物は、外部ドーパントでドーピングされてなる水溶性導電性高分子(a)と、不飽和結合を有する化合物の重合体によって変性した親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)とを含有することを特徴とする導電性樹脂組成物である。不飽和結合を有する化合物の重合体によって変性した親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)をバインダーとして配合することにより、得られる導電性樹脂組成物が水溶性導電性高分子(a)と相溶性よく混和し、かつ低温で硬化し、しかも基剤との密着性に優れ、加えて塗膜の耐水性にも優れるのである。特に、低温でも速やかに硬化作用が奏されるため、従来では耐熱性に劣るために基材として使用することができなかった部材にも、導電性樹脂組成物を塗布などすることができ、帯電

防止性を付与することができるのである。本発明の導電性樹脂組成物は、導電性樹脂が水系であるがゆえの操作性の良さを保持しつつ、硬化後は不溶となり耐水性に優れるのである。しかも他の架橋剤を配合すれば、水溶性導電性高分子(a)との相溶性等の点からその種類や配合量の範囲が制限されるのであるが、本発明によれば、特定の親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)を配合することで優れた低温硬化性を有し、耐水性、機械的強度および帯電防止性に優れる導電性樹脂組成物を得ることができるのである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】(1) 水溶性導電性高分子(a)

本発明に用いられる水溶性導電性高分子(a)とは、水に対する溶解度が0.01%以上、好ましくは0.5%以上であることを表す。

【0019】本発明の導電性樹脂組成物に用いられる水溶性導電性高分子(a)として、水溶性導電性ポリアニリン、水溶性導電性ポリピロール、水溶性導電性ポリチオフェン、水溶性導電性ポリパラフェニレン、水溶性導電性ポリパラフェニレンビニレンなどが挙げられる。本発明の導電性樹脂組成物においては、これら水溶性導電性高分子の1種を単独で使用する場合の他、2種以上を混合して使用してもよい。

【0020】本発明で使用する水溶性導電性高分子

(a)としては、上記の水溶性導電性高分子(a)は、自己ドーピング型よりは外部ドーピング型のものの方が好ましい。水溶性が向上するからである。そのなかでも空気中での安定性の点から外部ドーピング型水溶性導電性ポリアニリンが最も好ましく用いられる。

【0021】ここに、外部ドーピング型水溶性導電性ポリアニリンとしては、ポリアニリンの骨格の芳香環が芳香環1個当たり平均して0.1~4個のSO₃Mおよび平均して0~3.9個のR(ただし、SO₃MとRとの合計は4である。)で置換され、かつ該主骨格中の窒素原子(置換基中の窒素原子を除く)1個当たり0.025~1個が外部ドーパントでドーピングされてなる。

【0022】なお、上記水溶性導電性ポリアニリンとしては、SO₃M中のMは、水素原子、アルカリ金属(例えば、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなど)、アルカリ土類金属(例えば、カルシウム、マグネシウムなど)およびアンモニウム基よりなる群から選ばれたものであり、好ましくは水素原子である。

【0023】また、Rは、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子、フッ素原子および臭素原子、炭素原子数1~20、好ましくは1~8のアルキル基、炭素原子数1~20、好ましくは1~8のアルコキシ基、炭素

原子数1~20、好ましくは1~8のアルキルチオ基、炭素原子数1~20、好ましくは1~8のアルキルアミノ基、カルボキシ基、エステル残基の炭素原子数が1~20、好ましくは1~8のカルボン酸エステル基、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである。これらのうち、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基などの電子供与性基が好ましい。

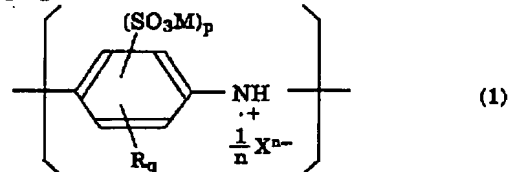
【0024】また、SO₃Mは、好ましくは平均して0.5~1.5個であり、またRは、好ましくは平均して2.5~3.5個である。ただし、SO₃MとRとの合計は4である。

【0025】さらに、該ポリアニリンの主骨格中の窒素原子1個当たり0.025~1個、好ましくは0.1~0.5個が外部ドーパントでドーピングされている。この範囲でドーピングされると導電性に優れるからである。

【0026】本発明の導電性樹脂組成物に用いられる上記水溶性導電性ポリアニリンを構造式で示すと、一般式(1)で表わされる繰り返し単位を必須の繰り返し単位として有し、さらに必要により式(2)および/または式(3)で表わされる繰り返し単位あるいはその他の繰り返し単位を有してなるものである。

【0027】

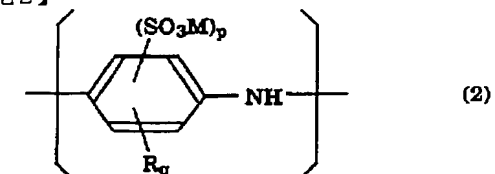
【化1】



【0028】[ただし、式中、MおよびRは前記のとおりであり、pは0.1~4、qは0~3.9(ただし、p+q=4)、Xはドーパントであるプロトン酸の陰イオンであり、また、nは陰イオンの価であり、通常1~3価、好ましくは1~2価である。]

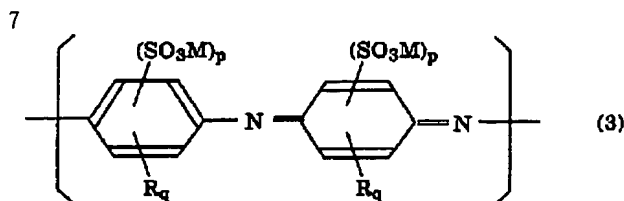
【0029】

【化2】



【0030】

【化3】



【0031】ここに、プロトン酸の陰イオンとしては、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンなどの1~3個の陰イオンがあり、好ましくは1~2個の陰イオンである。

【0032】本発明の導電性樹脂組成物に用いられる水溶性導電性ポリアニリンの重合度は、2~10,000、特に20~1,000であることが好ましい。重合度が2以下では導電性が得られなく、10,000を超えると溶解性が得られないことがある。

【0033】典型的な例として得られる水溶性導電性ポリアニリンは、元素分析の結果により、窒素/硫黄の比が4/4~4/3であり、スルホン酸基は芳香環4個に対し3~4個の割合で導入されている。また、50~100%のドーピング率で塩化物イオンがドーピングされており、WO91-06887に開示されているような自己ドーピング型ポリアニリンとは異なった外部ドーピング型のポリアニリンである。

【0034】本発明の導電性樹脂組成物で、上記水溶性導電性ポリアニリンを好ましく使用するの、導電性、すなわちドーピングされた状態で高い水溶性を示すからである。即ち、ポリアニリン鎖に導入された-SO₃H基のプロトンが自己ドーピングには使われず、フリーの状態が存在するため水中で解離できることによる。このことは、以下のような事実によっても証明される。まず第一に、IRスペクトルにおいて、自己ドーピング型のスルホン化ポリアニリンにはない吸収、すなわち-SO₃H基の-O-H伸縮振動に基づく2500~3700cm⁻¹付近のブロードな吸収が観測される。第二に、アルカリで中和しながら可視吸収スペクトルの変化を追っていくと、アルカリの添加が少ないうちは可視吸収スペクトル変化が見られず、あるところから変化が起ころはじめ、最後は一定のスペクトルになる。このことは、最初は-SO₃H基の中和のみ起ころ、その後脱ドーピングがおこっていることを示している。第三に、中和滴定曲線は-SO₃H基の中和および脱ドーピングに基づく2つの終点を示し、それから見積られる-SO₃H基の数およびドーピング率が理論予想の範囲内である。

【0035】(2) 水溶性導電性高分子(a)の製造方

法

本発明に用いられる水溶性導電性高分子(a)として、上記水溶性導電性ポリアニリンの製造方法について説明する。

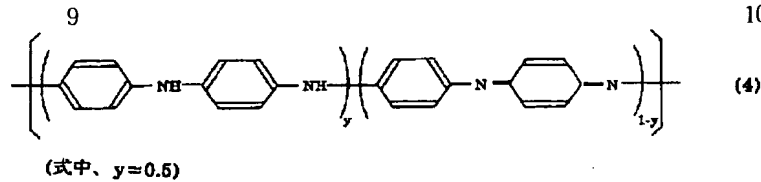
【0036】まず、ポリアニリンを有機溶媒中に攪拌分散し、加熱しながらクロロ硫酸を加えることによりポリアニリンの骨格中の芳香環をクロロ硫酸化し、さらに得られたクロロスルホンポリアニリンを水中で加水分解することにより水溶性で導電性を有するスルホン化ポリアニリンが得られる。

【0037】原料のポリアニリンとしては、ドーピング状態(エメラルディン塩)、脱ドーピング状態(エメラルディン塩基)いずれのものでも、またエメラルディン塩のドーパントもプロトン酸であればいずれでもよく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ホウフッ化水素酸、過塩素酸、アミド硫酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸などを用いることができる。しかしながら、好ましくは脱ドーピングの工程が不要となるのでドーピング状態(エメラルディン塩)のものを用いる方がよい。上記いずれの場合も外部ドーパントの大部分は、クロロスルホン基の加水分解で生じた塩酸であるが、一部は原料のポリアニリンのドーパントまたは過剰のクロロ硫酸の加水分解で生じた硫酸が含まれる場合もある。これは塩酸が最も強力な酸でプロトン供給能力が高いためイオン交換が起こっているものと考えられる。一方、自己ドーピングが起こらないのはベンゼンスルホン酸が塩酸に比べると弱い酸であるためと考えられる。

【0038】また、原料であるポリアニリンおよびその誘導体は、アニリンおよびo-, m-置換アニリンを電気化学的または化学的に酸化重合したものを用いることができるが、原料の導電性が最終生成物であるスルホン化ポリアニリンの導電性にも影響するので、なるべく導電性の高いポリアニリンを用いることが好ましく、エメラルディン塩タイプの無置換ポリアニリンが特に好ましい。エメラルディン塩タイプのポリアニリンは、例えば、一般式(4)で示される還元型単位(フェニレンジアミン骨格)と酸化型単位(キノンイミン骨格)が1対1の割合で存在する基本骨格を繰り返し単位とすることを特徴とするエメラルディン型ポリアニリンを、プロトン酸でドーピングしたものが好ましい。

【0039】

【化4】



【0040】一般に、エメラルディン塩タイプのポリアニリンの製造方法は、電気化学的酸化重合法と酸化剤を用いた化学的酸化重合法の2種類があるが、工業的な製造方法としては、酸化剤を用いた化学的酸化重合の方が好ましい。ポリアニリンの化学的酸化重合法は、アニリンおよびその誘導体の酸性あるいは塩基性溶液に酸化剤を加えて攪拌して行なう。

【0041】酸化剤としては、アニリンを酸化できる酸化剤であればいずれでもよいが、過硫酸アンモニウム、過硫酸、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸類、過酸化水素、第二塩化鉄などが挙げられ、特に過硫酸アンモニウムに代表される過硫酸類が好ましく、モノマー1モルに対し0.1～5モルがよく、特に0.5～1モルが好ましい。

【0042】重合溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、アセトン、2-ブタノン、ジメチルアセトアミドなどが挙げられ、特に水、メタノールが好ましい。

【0043】重合の反応温度は-15～70℃の間がよく、特に-10～20℃の間が好ましく、上記の温度範囲を外れると、導電率が低下する傾向にあるからである。

【0044】本発明の導電性樹脂組成物に用いられる水溶性導電性ポリアニリンの製造工程における前記ポリアニリンのスルホン化反応に仕込むクロロ硫酸の量は、ポリアニリンの芳香環に対して0.5～10倍がよいが、好ましくは0.5～3倍がよい。例えば、0.5倍未満で反応を行なうと、芳香環2個に対しスルホン基が1個以下しか導入されず、水に対する溶解性が低下する。また、3倍を超えて反応を行なうと、スルホン基が過剰に導入され、溶解性は向上するが導電率が低下する傾向がある。

【0045】また、反応に用いる溶媒としては、クロロ硫酸と反応しない溶媒であればいずれでもよく、例えば、二硫化炭素、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、ジクロロメタンなどが挙げられ、特に、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンがクロロ硫酸との相溶性がよく好ましい。溶媒とポリアニリンの仕込み量は、1～30重量%、特に2～10重量%が好ましく、上記の範囲を外れると反応効率が低下する傾向がある。スルホン化の反応温度は、-20～20℃がよく、好ましくは20～150℃であり、特に4

0～140℃が好ましく、上記の範囲を外れると、導電性が低下する傾向にある。

【0046】加水分解反応での水系溶媒へのクロロスルホン化ポリアニリンの仕込み量は、0.1～10重量%が好ましく、さらに好ましくは0.5～5重量%である。上記の範囲を外れると反応効率が低下する傾向がある。また、この時の反応温度は、20～120℃が好ましく、さらに好ましくは60～120℃である。すなわち、20℃未満では反応効率が低下する傾向がある。

【0047】本発明の導電性樹脂組成物に用いられる水溶性導電性高分子(a)としては、電気伝導度が 10^{-6} S/cm以上、好ましくは 10^{-4} S/cm以上である状態で、水に対する溶解度(25℃)が0.5重量%以上、好ましくは3重量%以上である。

【0048】(3)親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)

本発明の導電性樹脂組成物に含有され得る親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)としては、不飽和結合を有する化合物の重合体によって変性した親水性基含有ポリエステル樹脂変性物であれば特に制限はない。親水性基含有としたのは、上記水溶性導電性高分子(a)が水溶性であるため、相溶性に優れるからである。ここに親水性とは、水に対する溶解度が0.01%以上、好ましくは0.5%以上であることを表す。なお、ポリエステル系樹脂を変性対象物としたのは、ポリエステル系樹脂が上記水溶性導電性高分子との相溶性に優れ、かつ基材との密着性にも優れるからである。即ち、本発明で使用する親水性基含有ポリエステル樹脂変性物は、不飽和結合を有する化合物の重合体によって変性したものであるが、成分中に親水性基含有ポリエステル部分と不飽和結合を有する化合物の重合体部分とを有することが特徴である。かかる親水性基含有ポリエステル樹脂変性物

(b)の配合によって、優れた導電性を有すると共に低温で硬化し、かつ優れた密着性と耐水性とが得られる理由は定かではない。しかしながら、親水性基含有ポリエステル部分が親水性基含有ポリエステル樹脂変性物

(b)との相溶性に優れかつ基材との密着性に優れること、同一組成内に存在する不飽和結合を有する化合物の重合体部分が優れた耐水性を付与し、これが親水性基含有ポリエステル部分の密着性の向上と相まって、更に優れた効果を奏するものと考えられる。

【0049】親水性基含有ポリエステル樹脂変性物

(b)の分子量は、2000～10000であることが好ましく、より好ましくは3000～8000、特に

4000～7000である。分子量が10000を越えると親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)との相溶性に劣り、その一方、2000を下回ると耐水性に劣る場合があるからである。

【0050】(4)親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)の製造方法

本発明の親水性基含有ポリエステル樹脂変性物は、親水性基含有ポリエステルの不飽和結合を有する化合物の重合体によって変性したものである。製造方法に特に制限はないが、以下の方法により調製することができる。

【0051】(i)親水性基含有ポリエステル
親水性基含有ポリエステルとしては、分子中にスルホン基、グリコール、ポリエチレングリコール、水酸基、カルボキシ基、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩などの親水性基を含むポリエステル樹脂がある。親水性基を必須の要件としたのは、水溶性導電性高分子(a)が水溶性であるため、水溶液状態での相溶性に優れるからである。

【0052】親水性基含有ポリエステルとしては具体的に、ジカルボン酸成分および／またはグリコール成分に親水性基を含有するポリエステルであり、より好ましくはジカルボン酸成分および／またはグリコール成分の一部にスルホン酸基およびそのアルカリ金属塩基が結合したポリエステルがある。水溶性または水分散性に優れると共に、水溶性導電性高分子(a)との混和性に優れるからである。特に、スルホン酸基およびそのアルカリ金属塩基を含有した芳香族ジカルボン酸成分を全酸成分に対して10～40モル%、より好ましくは12～20モル%、特に12～18モル%の割合で調製した共重合ポリエステルが好ましい。スルホン酸基等含有芳香族ジカルボン酸成分の配合量がこの範囲であると、水溶性または水分散性に優れると共に水溶性導電性高分子

(a)との相溶性に優れ、このため導電性樹脂組成物中において均一に親水性基含有ポリエステル樹脂変性物が混和されるからである。このようなジカルボン酸の例としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸が好適である。

【0053】他のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、p-β-オキシエトキシ安息香酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニル、4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン、ビス(4-カルボキシフェニル)エタン、アジピン酸、セバシン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸などが挙げられる。本発明の導電性組成物を基材に塗布して得られる塗膜の基材に対する密着性と表面硬度の向上の点から、テレフタル酸およびイソフタル酸が好ましい。

【0054】共重合ポリエステルの調製するためのグリコール成分としては、エチレングリコールが主として用いられ、この他に、プロピレングリコール、ブタンジオ

ール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが用いられ得る。

【0055】この他、共重合成分として、少量のアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、カーボネート結合などを含有するジカルボン酸成分、グリコール成分を含んでも良い。さらに得られる本発明の導電性樹脂組成物を基材に塗布して得られる塗膜の表面硬度を向上させるために、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの多カルボキシ基含有モノマーを5モル%以下の割合で上記ポリエステルの共重合成分として用いることも可能である。5モル%を越える場合には、得られるポリエステルが熱的に不安定となり、ゲル化しやすく、本発明の導電性組成物の成分として好ましくない。

【0056】上記親水性基含有ポリエステルは、例えば、上記ジカルボン酸成分、上記グリコール成分、および必要に応じて、上記多カルボキシ基含有モノマーを用いて、常法により、エステル交換反応、重縮合反応などを行うことにより得られる。得られた親水性基含有ポリエステルは、例えば、水とともに加熱撹はんされ、水溶液または水分散液とされて用いられ得る。

【0057】(ii)不飽和結合を有する化合物
上記親水性基含有ポリエステルの変性するために使用しうる不飽和結合を有する化合物としては、不飽和カルボン酸またはそのエステル、ビニルエステル、エポキシ基含有化合物、不飽和カルボン酸アリル化合物、含窒素化合物、炭化水素またはビニルシラン化合物がある。

【0058】不飽和カルボン酸またはそのエステルとして、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸オクチル、フマル酸、フマル酸ブチル、フマル酸オクチル、ヒドロキシメタクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、エチレングリコールジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステルがある。

【0059】エポキシ基含有化合物としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、1-ブテンオキサイド、2-ブテンオキサイド等がある。

【0060】また、ビニルエステルとしては、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、第三級ビニルエステルがある。

【0061】また、不飽和カルボン酸アミドとして、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、ブトキシメチロールアクリルアミドがある。不飽和ニトリルとしては、アクリロニトリルを、アリル化合物として、酢酸ブチル、アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、イタコン酸ジアリルを、含窒素化合物としては、ビニルピリジン、ビニルイミダゾールを、炭化水素としては、エチレン、プロピレン、ヘキセン、オクテン、スチレン、ビニルトルエン、ブタジエンがある。更にビニルシラン化合物として、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルエチルエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランがある。

【0062】本発明の親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)が、優れた基材との密着性や耐水性を有するためには、不飽和結合を有する化合物としてエポキシ基を有する化合物を含有することが好ましい。なお、不飽和結合を有する化合物として上記化合物を単独、または

【0063】前記親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)における不飽和結合を有する化合物の重合体の割合は、0.1~500重量%、より好ましくは1~200重量%、特には、10~100重量%であることが好ましい。この範囲で優れた導電性を維持しつつかつ、基材との密着性、耐水性に優れる導電性樹脂組成物を得ることができるからである。

【0064】(iii) 変性方法

親水性基含有ポリエステルに不飽和結合を有する化合物の重合体によって変性するには、親水性基含有ポリエステルの水系分散体に、ラジカル重合開始剤を加え、40~95℃以下、より好ましくは60~85℃でビニルモノマーを加えて反応させる。重合開始剤として、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、またはアゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリルなどのアゾ化合物を用いると親水性基含有ポリエステルの変性は行われにくく、ビニル化合物のホモポリマーが生成されるため、有機過酸化物による反応が好ましい。

【0065】有機過酸化物としては、例えばベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類； t -ブチルハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類；ジ- t -ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類； t -ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル類、 n -ブチル-4,4-ビス(t -ブチルパーオキシ)バレエート等のパーオキシケタール類；アセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカ

ーボネート類；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド等その他の有機過酸化物類が挙げられ、これらの1種または2種以上を混合して使用することもできる。

【0066】重合反応には、乳化剤を使用してもよい。乳化剤としては、アニオン系やカチオン系よりもノニオン系界面活性剤を用いると変性効果が高い。

【0067】この様なノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル；ソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；グリセロールのモノラウレート等の如き脂肪酸モノグリセライド；ポリオキシエチレンオキシプロピレン共重合体、エチレンオキシドと脂肪酸アミン、アミドまたは酸との縮合生成物等がある。

【0068】更に、かかる重合反応においては、連鎖移動剤キレート剤等の乳化重合において使用できる公知の化合物を使用することができる。

【0069】(5) 導電性樹脂組成物

本発明の導電性樹脂組成物は、上記水溶性導電性高分子(a)と上記親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)とを含有すればよく、その配合量は、水溶性導電性高分子(a)100重量部に対して、上記親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)10~2000重量部、さらに好ましくは、50~1000重量部である。親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)の量が2000重量部以上では、水溶性導電性高分子の導電性が現れず、本来の帯電防止機能が発揮されないため好ましくない。

【0070】本発明の導電性樹脂組成物は、通常溶剤に溶解または分散させて、所望の基材表面に塗布される。ここで用いられる溶剤は、基材(例えば、ポリエステルフィルム等)を溶解または膨潤させないならば、いかなる有機溶媒も使用可能である。水、または水と有機溶媒との混合溶媒を用いることにより、使用環境面で好ましいだけでなく、得られる本発明の導電性樹脂組成物の帯電防止性およびこの導電性樹脂組成物の基材への塗布性が向上する場合もある。

【0071】上記有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、などのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、メチルプロピレングリコール、エチルプロピレングリコールなどのプロピレングリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、 N -メチルピロリドン、 N -エチルピロリドンなどのピロリドン類などが好ましく用いられる。これらの有機溶媒は、水と任意の割合で混合して用いられ得る。混合の例としては、水/メタノール、水/エタノール、水/プロパノール、水/イソプロ

パノール、水／メチルプロピレングリコール、水／エチルプロピレングリコールなどが挙げられる。その混合割合は、水／有機溶媒＝1／10～10／1が好ましい。

【0072】溶剤の使用割合は特に制限されないが、通常水溶性導電性高分子（a）として上記水溶性導電性ポリアニリンを使用する場合には、上記水溶性導電性ポリアニリン100重量部に対して、1000～20000重量部である。溶剤の使用量が極端に多い場合は、得られる本発明の導電性樹脂組成物の長期保存安定性、および基材表面への濡れ性および塗布性が悪くなる恐れがある。従って、表面の塗布膜にピンホールが発生しやすくなり、この塗布膜の導電性が著しく低下、すなわち帯電防止性が低下する恐れがある。溶剤の使用量が極端に少ない場合は、この水溶性導電性ポリアニリンの上記溶剤への溶解性または分散性が不十分となり、得られる塗布膜の表面が平坦になりにくくなる恐れがある。

【0073】本発明の導電性樹脂組成物は、上記成分のみでも、塗布性および延展性が優れており、得られる塗布膜の表面硬度も良好であるが、上記溶剤に可溶な界面活性剤をさらに併用してもよい。濡れ性の悪い基材への塗布も可能となるからである。

【0074】上記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン界面活性剤及びフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキル4級アンモニウム、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなどのフッ素系界面活性剤が用いられる。これら界面活性剤の量は、水溶性導電性高分子（a）として水溶性導電性ポリアニリンを使用する場合には、水溶性導電性ポリアニリン100重量部に対して、0.001重量部以上1000重量部以下である。上記界面活性剤が1000重量部を越えると非コート面にコート層中の界面活性剤が裏移りして、2次加工等で問題を生じてしまう場合があるからである。

【0075】本発明の導電性樹脂組成物は水に対して高い溶解性を示すので、それ単独の水溶液から基材に直接塗布可能であるが、塗布性、基材との密着性、塗膜の強度、耐水性などを改善するためには、必要に応じて、水溶性の高分子や水系の高分子エマルジョン（水分散性高分子）とブレンドして用いることもできる。その混合比は、水溶性導電性高分子（a）の全量に対する割合で、0.01～0.99、好ましくは0.1～0.9がよい。

【0076】前記水溶性高分子の例としては、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸

ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミンなどのホモポリマーおよびそれらの成分を含むコポリマーなどを挙げることができる。また、水系高分子エマルジョンの例としては、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ヒドロキシル、メタクリル酸ヒドロキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシルなどを（共）重合して得られる水系高分子エマルジョンが挙げられる。

【0077】本発明の導電性樹脂組成物には、上記の他に、種々の添加剤が含まれ得る。このような添加剤としては、 TiO_2 、 SiO_2 、カオリン、 $CaCO_3$ 、 Al_2O_3 、 $BaSO_4$ 、 ZnO 、タルク、マイカ、複合粒子などの無機粒子；ポリスチレン、ポリアクリレート、またはそれらの架橋体で構成される有機粒子などが挙げられる。導電性のさらなる向上を目的として、酸化インジウムすず、フッ素ドーパされた酸化すずの粉末、それらを被覆した無機粒子（ TiO_2 、 $BaSO_4$ など）、カーボンブラック、黒鉛、カーボン繊維などのカーボン系導電性フィラーなどを添加することも可能である。上記添加剤の含有量は、水溶性導電性ポリアニリン100重量部に対して、4000重量部以下の割合であることが好ましい。4000を越える場合には、導電性組成物の粘度アップにより塗布ムラの原因となるおそれがある。

【0078】（6）基材

本発明の導電性樹脂組成物が塗布される基材としては、高分子フィルム、高分子繊維、高分子樹脂成形品、ゴム、紙、ガラス、金属などが挙げられる。ポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどからなる高分子フィルムなどが好ましい。特に高分子フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルフィルムが挙げられる。なお、ポリエステルフィルムは、オーバーヘッドプロジェクターシート、ビデオテープ、オーディオテープ、コンピューターテープ、フロッピーディスクなどのベースとして幅広く使用されている。本発明の導電性樹脂組成物は、低温でも速やかに硬化を開始する。このため、従来基材として使用することができなかった低軟化点のポリエステルやポリエチレン、ポリプロピレンにも使用できることが特徴である。

【0079】（7）塗布方法

本発明の導電性樹脂組成物を基材に塗布するためにはスピンコート、バーコート、グラビアコート、キスコート、ブレードコート、ロールコートおよびディップコー

トなどの方法を用いることができる。

【0080】上記基材表面に本発明の水溶性導電性組成物を塗布する方法としては、グラビアロールコーティング法、リバースロールコーティング法、ナイフコート法、ディップコート法、スピンコート法などがあるが、導電性樹脂組成物に適したコート法は特に制限はない。フィルムへの塗布を製膜工程内で同時に行うインラインコート法と製膜ロール製造後独立して行うオフラインコート法があるが、用途に応じて好ましい方法を選ぶことが可能で、特に制限はない。

【0081】本発明の導電性樹脂組成物は上記特定のバインダーを使用することで、80℃以上の温度で硬化し、導電性にも影響を与えない。このため、配合する他の添加剤の種類にもよるが、通常短時間の80～200℃で硬化し、より好ましくは90～150℃、特に90～120℃である。従って、低融点の基材に特に好ましく使用できるほか、短時間で硬化するために作業性にも優れるのである。

【0082】(8) 用途

本発明の導電性樹脂組成物は、帯電防止、導電材料、半導体材料等に使用することができる。

【0083】帯電防止用としては、PETフィルム(HPシート、磁気テープ、フロッピーディスク基材、包装用等)、半導体関連(ウエハ収納用ボックス、ICマガジン、キャリアテープ、カバーテープ、レジスト除去テープ、包装用ポリ袋・エアキャップ・ポリシート、保護手袋、防塵服等)、プリンタ関連(転写フィルム、インクジェット用受像紙、搬送ベルト、帯電ローラ、給紙ローラ、搬送ローラ、転写ローラ、現像ローラ、サプライローラ、クリーニングローラ、定着ローラ、加圧ローラ、排出ローラ等の各種ローラ)、研磨材、導電紙、粘着フィルム(クリーンマット)、サンドブラスト材、トナーバインダー組成物、ガラスパッキング材、感圧接着剤、繊維用処理剤、フロッピーディスク筐体、ディスプレイのトップコート・保護フィルム、クリーンルーム用仕切り板、印刷用スクリーンメッシュ、シュリンクフィルム、ケーブル類、ガラス不織布、製版材料、防曇ヒーター、感熱転写記録(受像)シート、感圧記録シート、ハロゲン化銀写真感光材料及び基材、写真フィルム用パトローネ、カメラの圧板、液晶配向膜のラビング布、内視鏡のカバーレンズ、光記録媒体の保護層、電子部品包装用キャリアテープ・カバーテープ、液状ワックス、電子写真用記録(受像)シート、AVカセット筐体、AV磁気テープバックコート層、フロッピーディスク筐体、磁気テープ基材(白色ポリエステル)、リソグラフィ用マスク、自販機前面板、マウスのトラックボール、履物、感熱孔版マスター、CRTトップコート、光送伝線、通信機器用ハウジング、電線・ケーブルの絶縁ゴムのトップコート、LCD等の透過スクリーン(カラーフィルター、光学補償シート等)、冷蔵庫用筐体、

ヒートシールコネクタ、人工芝生、光拡散板、転写箔、導電性繊維、不織布、ダイレクト製版用原版、ガラス基材搬送用ボックス、静電靴、地下足袋、燃料ホース、導電性トレイ、電子部品収納ケース、指サック、自動車タイヤ等がある。

【0084】また、導電材料、半導体材料用としては、固体電解コンデンサ用電極、2次電池用電極、EL素子、エレクトロクロミック素子、透明電極、クリーンルーム用床壁の塗料、PTCサーミスタ、EMI用途等がある。

【0085】更に、その他防錆剤、腐食防止剤(電子部品、乾電池等)、非線形光学材料に使用することもできる。

【0086】

【実施例】次に本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明はこれに限定されない。また本発明に用いる評価法を以下に示す。

【0087】(1) 電気伝導度

本発明の導電性樹脂組成物に用いられる水溶性導電性高分子の電気伝導度は、例えば、スルホン化ポリアニリンの粉末を錠剤成形器を用いて圧縮ペレットを作成し、直流4端子法により測定した。このとき、外側の2端子に定電流ソース(ケスレー社製220型)から1μAの定電流を流し、内側2端子の電位差をデジタルマルチメーター(ケスレー社製2001型)により測定した。

【0088】(2) 表面抵抗

本発明の帯電防止剤薄膜の表面抵抗は、薄膜上に真空蒸着装置(真空機工株式会社製VPC-410)を用いて櫛型金電極を蒸着し、2端子法で、絶縁抵抗計(ケスレー社製6517型)により測定した。薄膜の膜厚は、走査プローブ顕微鏡(デジタルインスツルメンツ社製ナノスコープIIIa)のタッピングモード原子間力顕微鏡を用いて測定した。なお、表1における表面抵抗の単位は、Ω/□である。

【0089】(3) 塗布性の評価

本発明の導電性樹脂組成物を厚さ50μmのポリエステル(PET)フィルム上に、バーコーターを用いて所定の厚さで塗布し、コート面のはじきの有無で以下のように評価した。

【0090】はじきが全く無く、均一に塗布されているものを○、ごく一部に微小なはじきがあるものを△、塗布液がはじかれてしまうものを×とした。

【0091】(4) 密着性の評価

セロテープを貼って、はがしたときにはがれたかどうかで判断した。

○：全くはがれなかった△：一部はがれた×：完全にはがれた

(5) 強度の評価

爪でこすってはがれるかどうかで判断した。

○：全くはがれなかった△：一部はがれた×：完全には

がれた

(6) 耐水性の評価

水で流れ出すかどうかで判断した。

○：全く流れ出さなかった×：一部でも流れ出した。

【0092】(合成例1) 1.2mol/lの塩酸水溶液300mlにアニリン28gを滴下攪拌して加えた。これを0℃に冷却した。30gの過硫酸アンモニウムをイオン交換水60mlに溶解し、先の溶液に30分かけて滴下した。滴下終了後さらに5時間、0℃にて攪拌した。析出した緑色沈殿を濾過し、濾液の色がなくなるまで、イオン交換水で洗浄した。さらに、メタノールで濾液の色がなくなるまで洗浄した。

【0093】乾燥重量は、12.5gであった。得られたポリアニリンをペレットに成型し、4端子法による電気伝導度を測定した結果、2.02S/cmであった。

【0094】得られたポリアニリン1gを1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(以下TCE)50ml中に分散し、85℃に加熱した。クロロ硫酸2.4g(約2倍モル)をTCE6mlに溶解し滴下して加えた。滴下終了後さらに5時間、85℃にて加熱攪拌した。室温に冷却後、濾過して反応物を取り出し、クロロホルムにて洗浄した。風乾後、50mlのイオン交換水に分散し、4時間加熱還流した。得られた緑色溶液を濾過して不溶分を取り除き、濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、アセトンを加えて緑色沈殿を析出させた。析出した沈殿を濾過し、アセトンにて洗浄した。乾燥重量は、1.4gであった。

【0095】元素分析結果は、

H: 4.11% C: 32.86% N: 7.02% S: 14.46%

Cl: 4.57% 組成式: $C_{24}H_{35}N_{4.4}O_{20}S_4Cl_{1.1}$

であり、S/N比は0.91であった。硫黄原子はすべて、導入されたスルホン基からとすると、ポリアニリンの芳香環10個に対して9個以上スルホン基が導入されていることになる。また対イオンがすべて Cl^- であるとすれば、ドーピング率は0.25(50%)である。

【0096】25℃で水に対する溶解度を測定した結果、8.1重量%であった。

【0097】得られたスルホン化ポリアニリンをペレットに成型し、4端子法による電気伝導度を測定した結果、 $1.99 \times 10^{-3} S/cm$ であった。

【0098】(合成例2) 合成例1で得られたスルホン化ポリアニリン9gを1, 2-ジクロロエタン(以下DCE)270ml中に分散し、85℃に加熱した。クロロ硫酸21.8g(約2倍モル)をDCE15mlに溶解し滴下して加えた。滴下終了後さらに5時間、85℃にて加熱攪拌した。室温に冷却後、濾過して反応物を取り出し、クロロホルムにて洗浄した。風乾後、400mlのイオン交換水に分散し、4時間加熱還流した。得ら

れた緑色溶液を濾過して不溶分を取り除き、ろ液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、アセトンを加えて緑色沈殿を析出させた。析出した沈殿を濾過し、アセトンにて洗浄した。乾燥重量は、12.0gであった。

【0099】元素分析結果は、H: 3.52% C: 39.24% N: 8.28% S: 13.78% Cl: 2.99%

組成式: $C_{24}H_{30}N_{4.3}O_{15}S_{3.2}Cl_{0.7}$

であり、S/N比は0.74であった。硫黄原子はすべて、導入されたスルホン基からとすると、ポリアニリンの芳香環4個に対して3個弱のスルホン基が導入されていることになる。また対イオンがすべて Cl^- であるとすれば、ドーピング率は0.175(35%)である。

【0100】25℃で水に対する溶解度を測定した結果、5.0重量%であった。

【0101】得られた水溶性導電性高分子(スルホン化ポリアニリン)をペレットに成型し、4端子法による電気伝導度を測定した結果、 $5.7 \times 10^{-3} S/cm$ であった。

【0102】(合成例3: 親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)の合成) 四ツ口フラスコに、スルホン酸基含有ポリエステル樹脂水系分散体(ペスレジン8415、高松油脂(株)製)935重量部、ベンゾイルペルオキシド2重量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル(プライサーフA-217E、第一工業(株)製)3.5重量部およびメタクリル酸メチル15重量部を仕込み、攪拌しながら20分間窒素ガスを吹込み脱酸素を行った後、70℃まで昇温した。次にメタクリル酸メチル39重量部およびグリシジルメタクリレート6重量部のビニルモノマー液を75~80℃、40~50分間かけて滴下した。滴下終了後80~85℃に昇温し90分間反応を行った。固形分20.5重量%、pH4.8の安定な、ポリエステル樹脂変性物(b)(以下、単に水系樹脂分散体という)が得られた。

【0103】(合成例4: 親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)の合成) 四ツ口フラスコに、スルホン酸基含有ポリエステル樹脂水系分散体(ペスレジン8415、高松油脂(株)製)905重量部、ベンゾイルペルオキシド2重量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル(プライサーフA-217E、第一工業(株)製)3.5重量部およびメタクリル酸メチル15重量部を仕込み、攪拌しながら20分間窒素ガスを吹込み脱酸素を行った後、70℃まで昇温した。次にメタクリル酸メチル81重量部およびグリシジルメタクリレート9重量部のビニルモノマー液を75~80℃、40~50分間かけて滴下した。滴下終了後80~85℃に昇温し90分間反応を行った。固形分23.1重量%、pH5.2の安定な水系樹脂分散体が得られた。

【0104】(合成例5: 親水性基含有ポリエステル樹脂変性物(b)の合成) 四ツ口フラスコに、スルホン酸

基含有ポリエステル樹脂水系分散体（ペスレジン8415、高松油脂（株）製）922重量部、ベンゾイルペルオキシド2重量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル（プライサーフA-217E、第一工業（株）製）3.5重量部およびメタクリル酸メチル15重量部を仕込み、攪拌しながら20分間窒素ガスを吹込み脱酸素を行った後、70℃まで昇温した。次にメタクリル酸メチル50.7重量部およびグリシジルメタクリレート7.3重量部のビニルモノマー液を75～80℃、40～50分間かけて滴下した。滴下終了後80～85℃に昇温し90分間反応を行った。固形分21.7重量%、pH4.4の安定な水系樹脂分散体を得られた。

【0105】（実施例1）合成例1で得た水溶性導電性ポリアニリンと、合成例3で得た水系樹脂分散体とを重量比が3：17となるように混合し固形分10%の水溶液を調製した。これらの水溶液からポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にスピコートして薄膜化し、表1に示す各測定項目について測定し、結果を表1に示した。

【0106】（実施例2）実施例1の乾燥温度を80℃から100℃に変更した以外は、実施例1と同様に行った。

【0107】（実施例3）合成例1で得た水溶性導電性ポリアニリンと、合成例4で得た水系樹脂分散体とを重量比が3：17となるように混合し固形分5%の水溶液を調製した。これらの水溶液からポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にスピコートして薄膜化し、表1に示す各測定項目について測定した。その結果を表1に示した。

【0108】（実施例4）合成例2で得た水溶性導電性ポリアニリンと、合成例5で得た水系樹脂分散体とを重量比が3：17となるように混合し固形分5%の水溶液*

表1

	(a)	(b)	(a)/(b)	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	表面抵抗 (Ω/□)	塗布性	密着性	強度	耐水性
実施例1	合成例1	合成例3	0.15	80	0.5	4.5×10 ⁶	○	○	○	○
実施例2	合成例1	合成例3	0.15	100	0.5	4.7×10 ⁶	○	○	○	○
実施例3	合成例1	合成例4	0.15	100	0.4	4.0×10 ⁶	○	○	○	○
実施例4	合成例2	合成例4	0.25	100	0.4	7.2×10 ⁷	○	○	○	○
実施例5	合成例2	合成例5	0.15	100	0.4	7.3×10 ⁶	○	○	○	○
比較例1	合成例1	7799タ HL-580	0.15	100	0.5	1.6×10 ⁷	○	△	○	×
比較例2	合成例1	ペスレジン 8415	0.15	100	0.4	3.4×10 ⁶	△	○	○	×
比較例3	合成例1	水	0.05	—	—	—	×	—	—	—

(a)：水溶性導電性高分子

(b)：水系樹脂分散体

*を調製した。これらの水溶液からポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にスピコートして薄膜化し、表1に示す各測定項目について測定した。その結果を表1に示した。

【0109】（実施例5）合成例2で得た水溶性導電性ポリアニリンと、合成例4で得た水系樹脂分散体とを重量比が3：17となるように混合し固形分5%の水溶液を調製した。これらの水溶液からポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にスピコートして薄膜化し、表1に示す各測定項目について測定した。その結果を表1に示した。

【0110】（比較例1）合成例2で得られたスルホン化ポリアニリンをポリアクリル酸（アクアリックHL-580、平均分子量800,000、株式会社日本触媒製）と固形分の重量比が3：17となるように混合し、固形分10重量%の水溶液を調製した。水溶液をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にスピコートし薄膜化した。実施例1と同様の項目について性能を評価した結果を表1に示す。

20 【0111】（比較例2）合成例2で得られたスルホン化ポリアニリンをスルホン基含有ポリエステル樹脂水系分散体（ペスレジン8415、高松油脂（株）製）と固形分の重量比が3：17となるように混合し、固形分10重量%の水溶液を調製した。水溶液をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にスピコートし薄膜化した。実施例1と同様の項目について性能を評価した結果を表1に示す。

【0112】（比較例3）合成例2で得られたスルホン化ポリアニリンの5重量%水溶液をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にスピコートし塗布しようと試みたが、はじいてしまい塗布困難であった。

【0113】

【表1】

【0114】

【発明の効果】本発明の導電性樹脂組成物は、従来ではなしえなかった高い導電性を有する状態、すなわちドープ状態において水溶性であるスルホン化ポリアニリンを用いた導電性樹脂組成物である。特定のバインダーと配合することにより、自己架橋性を有し、低温でも短時間で硬化させることができる。

【0115】このため、該水溶液から、スピンコート、ディップコートおよびバーコートなどにより高分子フィ*

* ルム、高分子繊維、高分子樹脂成型品などの上に薄膜を形成させ、かつ短時間に硬化させることができ、作業性に優れる。

【0116】この薄膜の表面抵抗は、 $10^6 \Omega/\square \sim 10^{11} \Omega/\square$ の範囲で任意の値に調製可能であり、低温下でも優れた帯電防止効果を発揮する。

【0117】本発明の導電性樹脂組成物は低温で硬化するため、従来使用できなかった、低温軟化性の基材にも使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 正自
茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株
式会社日本触媒内
(72)発明者 浅子 佳延
茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株
式会社日本触媒内
(72)発明者 稲場 敏昭
石川県小松市矢田町の41

Fターム(参考) 4J002 CF271 CM052 GQ02 HA07
4J043 PA02 PC016 PC076 PC116
PC136 PC166 PC186 QB02
RA08 RA12 SA05 SB01 UA121
VA041 XA12 XA15 XB11
XB34 YB05 YB13 YB38 ZA22
ZA44 ZB44 ZB49